

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Januar 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/02062 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13** (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:
100 32 752.4 5. Juli 2000 (05.07.2000) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **JAVET, Manuela [DE/CH]**; Chemin de la Combette 21, CH-1723 Marly (CH). **DOUSSE, Christel [CH/CH]**; Impasse du verger 2, CH-1784 Courtepin (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGESELLSCHAFT**; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(54) Title: USE OF SALTS FOR IMPROVING THE ABSORPTION QUALITIES OF ANIONIC DIRECT DYES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON SALZEN ZUR VERBESSERUNG DES AUFZIEHVERHALTENS VON ANIONISCHEN DIREKTZIEHENDEN FARBSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of physiologically compatible salts of inorganic or organic acids for improving the absorption qualities of anionic direct dyes. Also disclosed is a two-step procedure for colouring fibres, in addition to a multicomponent agent for non-oxidative fibre colouring (in particular, keratin fibres such as human hair) whereby one component contains a colouring agent based on anionic direct dyes and another component contains physiologically compatible salts.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von physiologisch verträglichen Salzen anorganischer oder organischer Säuren zur Verbesserung des Aufzichverhaltens von anionischen direktziehenden Farbstoffen, ein 2-stufiges Verfahren zum Färben von Fasern sowie ein Mehrkomponenten-Mittel zur nicht-oxidativen Färbung von Fasern (insbesondere Keratinfasern wie menschlichen Haaren), dessen eine Komponente ein Färbermittel auf der Basis von anionischen direkt-ziehenden Farbstoffen enthält und dessen andere Komponente die physiologisch verträglichen Salze enthält.

WO 02/02062 A1

B e s c h r e i b u n g

Verwendung von Salzen zur Verbesserung des Aufziehverhaltens von anionischen direktziehenden Farbstoffen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von physiologisch verträglichen Salzen anorganischer oder organischer Säuren zur Verbesserung des Aufziehverhaltens von anionischen direktziehenden Farbstoffen, ein 2-stufiges Verfahren zum Färben von Fasern sowie ein Mehrkomponenten-Mittel zur nicht-oxidativen Färbung von Fasern (insbesondere Keratinfasern wie menschlichen Haaren), dessen eine Komponente ein Färbemittel auf der Basis von anionischen direktziehenden Farbstoffen enthält und dessen andere Komponente die physiologisch verträglichen Salze enthält.

In handelsüblichen nicht-oxidativen Färbemitteln (sogenannten Tönungsmitteln) werden vorzugsweise nicht-ionische und kationische Farbstoffe, beispielsweise aus der Gruppe der Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe oder Anthrachinon- und Triphenylmethanfarbstoffe, verwendet. Derartige Tönungen sind in der Regel ausreichend haarschonend und überstehen mehrere Haarwäschen.

Unter bestimmten Umständen (beispielsweise aufgrund der Gesetzgebung) werden jedoch in einigen Ländern trotz der schlechteren färberischen Eigenschaften der anionischen Farbstoffe überwiegend Färbemittel auf der Basis von anionischen Farbstoffe eingesetzt.

Da Keratin, wenn überhaupt, negativ geladen ist, kann es zur Abstossung des ebenfalls negativ geladenen anionischen Farbstoffes kommen, weshalb mit anionischen Farbstoffen im sauren pH-Bereich lediglich relativ schwache, ungleichmässige und wenig waschbeständige Färbungen erhalten werden, während im neutralen und basischen Milieu diese Farbstoffe die Keratinfaser praktisch überhaupt nicht anfärben. Das Aufziehverhalten lässt sich zwar durch den Zusatz von sogenannten Carriern oder Penetrationsbeschleunigern, wie zum Beispiel Benzylalkohol oder Phenoxyethanol, verbessern, gleichzeitig wird jedoch die an sich schon relativ starke Hautanfärbung durch anionische Farbstoffe noch deutlich verstärkt. In Anbetracht der vorgenannten Nachteile haben anionische Farbstoffe gegenwärtig nur in Japan eine besondere Bedeutung erlangt, da in der japanischen Positivliste für zugelassene Haarfarbstoffe keine der sonst üblichen Direktzieher enthalten sind.

Die Verbesserung des Aufziehverhaltens von anionischen Farbstoffen bei gleichzeitig akzeptabler Hautanfärbung und gutem Ausgleichsvermögen stellt daher ein bisher ungelöstes Problem dar. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch den Einsatz von physiologisch verträglichen Salzen anorganischer oder organischer Säuren gelöst.

Der Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen zu nicht-oxidativen Haarfärbemitteln ist zwar prinzipiell aus dem Stand der Technik (beispielsweise der EP-OS 0 806 199; DE-PS 196 40 792 oder DE-OS 19 42 390) bekannt, die Verwendung dieser Salze zur Verbesserung des Aufziehverhaltens von anionischen direktziehenden Farbstoffen ist jedoch völlig neu und war aufgrund des Standes der Technik auch nicht vorhersehbar.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung eines oder mehrerer physiologisch verträglicher Salze anorganischer und/oder organischer Säuren zur Verbesserung des Aufziehverhaltens von anionischen direktziehenden Farbstoffen auf keratinische Fasern, wie zum Beispiel menschlichen Haaren.

Als Salze kommen insbesondere die Chloride, Bromide, Sulfate, Lactate, Tartrate, Citrate, Malate, Glycolate, Glycerophosphate, Phantothenate, Phosphinate, Glutamate, Gluconate, Phosphate, Formiate, Sorbate, Aspartate, Orotate, Oxalate und Acetate des Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums, Ammoniums, Aluminiums oder Zinks in Betracht, wobei die Salze des Calciums, Magnesiums, Natriums und Kaliums, und insbesondere das Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid und Calciumpanthotenat sowie deren Mischungen, bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind hierbei die Salze des Kaliums und Calciums, insbesondere das Kaliumchlorid, Calciumchlorid und Calciumpanthotenat.

Die Salze können sowohl einzeln als auch in Form eines Gemisches mehrerer Salze verwendet werden. Hierbei können die Salze sowohl in fester Form, wobei die Salze vor der Anwendung mit Wasser oder dem Färbemittel vermischt werden, als auch in Form einer wässrigen Zubereitung konfektioniert sein.

Die Gesamteinsatzmenge des Salzes beträgt -bezogen auf die wässrige Zubereitung beziehungsweise das Färbemittel- etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, insbesondere 0,2 bis 2,5 Gewichtsprozent.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein mehrstufiges Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, bei dem die Faser zunächst mit einer ein oder mehrere physiologisch verträgliche Salze einer anorganischen und/oder organischen Säure enthaltenden wässrigen Zubereitung vorbehandelt wird, und anschliessend mit einem mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff enthaltenden Färbemittel gefärbt wird.

Zunächst wird eine die physiologisch verträglichen Salze enthaltende wässrige Zubereitung auf die Keratinfaser aufgetragen; beispielsweise durch Aufsprühen einer wässrigen Salzlösung. Anschliessend wird das Färbemittel auf die mit dem Salz vorbehandelte Faser aufgetragen, wobei man das Färbemittel je nach gewünschter Farbtiefe etwa 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von etwa 20 bis 50 Grad Celsius, insbesondere bei 30 bis 40 Grad Celsius, einwirken lässt. Abschliessend wird das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und getrocknet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Mehrkomponenten-Kit zur Durchführung des vorstehend beschriebenen Färbeverfahrens, welcher eine mindestens ein physiologisch verträgliches Salz einer anorganischen oder organischen Säure enthaltende 1. Komponente und eine mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff enthaltende 2. Komponente enthält.

Die 1. Komponente kann sowohl in fester Form als auch in Form einer wässrigen Zubereitung vorliegen und enthält mindestens ein physiologisch verträgliches Salz einer anorganischen oder organischen Säure, vorzugsweise ein Chlorid, Bromid, Sulfat, Lactat, Tartrat, Citrat, Malat,

Glycolat, Glycerophosphat, Phantohenat, Phosphinat, Glutamat, Gluconat, Phosphat, Formiat, Sorbat, Aspartat, Orotat, Oxalat oder Acetat des Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums, Ammoniums, Aluminiums oder Zinks, wobei die Salze des Calciums und Kaliums, und insbesondere das Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid und Calciumpanthotenat sowie deren Mischungen, und gegebenenfalls Zusatzstoffe. Sofern die 1. Komponente in fester Form vorliegt, muss sie vor der Anwendung mit Wasser vermischt werden. Besonders bevorzugt sind hierbei die Salze des Kaliums und Calciums, insbesondere das Kaliumchlorid, Calciumchlorid und Calciumpanthotenat.

Die Gesamteinsatzmenge des Salzes beträgt in der wässrigen Zubereitung etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, insbesondere 0,2 bis 2,5 Gewichtsprozent.

Das Färbemittel kann in Form einer Lösung, insbesondere einer wässrigen oder wässrig-alkoholischen Lösung, einer Creme, eines Gels, eines Aerosolschaumes oder einer Emulsion vorliegen, und stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Als anionische Farbstoffe können insbesondere genannt werden: 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäure-dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]-pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4;

Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)-amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]-phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoësäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)-phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro-[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl-((4-sulfophenyl)methyl)amino)-phenyl]-carbenium-dinatriumsalz, betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methyl-

phenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl) carbenium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)- carbenium-inneres salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfo- phenyl)carbenium-inneres salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure- natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo- 2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)- amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2- sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violett No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenyl- amino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy- 6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure- dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxy- naphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4- hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo- 4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure- tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1), 5-[(2-Methoxy-5-methyl-4- sulfophenyl)azo]-6-hydroxy-2-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI16035; Food Red 17; Curry Red; FD&C Red No. 40) und 3-Hydroxy-4- (3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1- sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195).

Die direktziehenden Farbstoffe werden in dem Färbemittel in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, eingesetzt.

Neben den anionischen Farbstoffen kann das Färbemittel erforderlichenfalls weitere übliche und geeignete synthetische oder natürliche direktziehende Farbstoffe enthalten.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen, Aerosolschäumen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol, Glykolether oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propandiol, die alleine oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.

Weiterhin kann das Tönungsmittel für kosmetische Mittel bekannte Zusatzstoffe, beispielsweise Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester enthalten, wobei im allgemeinen die anionischen, nicht-ionischen und amphoteren Netzmittel und Emulgatoren bevorzugt werden. Ferner können Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain enthalten sein. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen

verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (bezogen auf das Färbemittel), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (bezogen auf das Färbemittel) und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (bezogen auf das Färbemittel).

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Färbemittel der 2. Komponente zusätzlich mindestens eine oberflächenaktive Verbindung aus der Gruppe der anionischen, amphoteren und nichtionogenen Netzmittel und Tenside, wobei die Konfektionierung als nicht-ionische, anionische oder amphotere Creme besonders bevorzugt ist. Durch den Zusatz der oberflächenaktiven Verbindungen wird einen besonders geringe Hautanfärbung erzielt.

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels beträgt etwa 1 bis 9, insbesondere 2,5 bis 8,5. Der gewünschte pH-Wert kann erforderlichenfalls durch Zugabe von organischen oder anorganischen Säuren oder alkalisierenden Mitteln eingestellt werden, beispielsweise mit Phosphorsäure, Salzsäure, Essigsäure, Salicylsäure, Malonsäure, Gluconsäurelacton oder α -Hydroxycarbonsäuren wie Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure, oder alkalisierenden Mitteln wie Alkanolaminen, Alkylaminen, Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxid, Alkalicarbonaten, Ammoniumcarbonaten oder Alkaliphosphaten.

Die vorgenannten physiologisch verträglichen anorganischen und/oder organischen Salze ermöglichen eine deutliche Verbesserung des Aufziehverhaltens von anionischen Farbstoffen auf Keratinfasern wie zum

Beispiel Haare, Wolle oder Seide, wodurch intensivere und haltbarere Färbungen bei gleichzeitig geringer Hautanfärbung erzielt werden können.

Obwohl die Salze zur Verbesserung des Aufziehverhaltens von anionischen direktziehenden Farbstoffen auf Keratinfasern besonders gut geeignet sind, können sie auch bei der Färbung von anderen natürlichen oder synthetischen Fasern, beispielsweise Baumwolle, Viskose, Nylon oder Celluloseacetat, mit anionischen direktziehenden Farbstoffen sehr vorteilhaft eingesetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

B e i s p i e l e

Beispiele 1.1 bis 1.5: Tönungsmittel

X g	direktziehende Farbstoff(e) gemäß Tabelle 1
20,0 g	Ethanol
Y g	Salze einer anorganischen und/oder organischen gemäß Tabelle 1
ad 100,00 g	Wasser, vollentsalzt

Das Salz wird dem Tönungsmittel direkt vor der Anwendung zugesetzt. 60 g des vorstehenden Tönungsmittels werden auf gebleichtes Haar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Das Ergebnis dieser Färbehandlung ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Färberesultate

Bei-spiel	direktziehende(n) Farbstoff(e)	Salz	Farbton nach dem Färben
1.1	Acid Black No. 1: 0,2 g Acid Yellow No. 1: 0,2 g	Kaliumchlorid: 0,55 g	grün
1.2	Acid Red No. 14: 0,4 g	Calciumchlorid 0,30 g	rot
1.3	Acid Black No. 1: 0,2 g	Kaliumchlorid: 0,80 g	blau
1.4	Acid Yellow No. 1: 0,2 g	Magnesiumchlorid 1,00 g	gelb
1.5	Acid Orange No. 7: 0,2 g	Natriumchlorid 1,00 g	orange

Beispiel 2: Tönungscreme

1,22 g	Steareth-20
12,30 g	Cetearylalcohol
10,00 g	Ethanol
0,005 g	Acid Yellow No. 1
0,13 g	Acid Orange No. 7
0,05 g	Acid Black No. 1
0,026 g	Acid Violet No. 43
0,058 g	Acid Red No. 18
ad 100,00 g	Wasser

Gebleichtes Haar wird zunächst mit einer Sprühlösung, die 1 Gewichtsprozent Calciumchlorid und 1 Gewichtsprozent Kaliumchlorid enthält vorbehandelt. Im Anschluss an diese Vorbehandlung werden 50 g der vorstehenden Tönungscreme auf das Haar aufgetragen. Nach einer

Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser ausgespült und getrocknet. Es wird eine braune Färbung erhalten.

Beispiel 3: **Tönungscreme**

3,00 g	Natrium-Laurylethersulfat (28 %ige wässrige Lösung)
12,30 g	Cetearylalcohol
20,00 g	Ethanol
0,0625 g	Acid Yellow No. 1
0,0625 g	Acid Orange No. 7
0,0625 g	Acid Black No. 1
0,0625 g	Acid Violet No. 43
0,1500 g	Acid Red No. 14
ad 100,00 g	Wasser

Gebleichtes Haar wird zunächst mit einer Sprühlösung, die 5 Gewichtsprozent Calciumpantothenat enthält, vorbehandelt. Im Anschluss an diese Vorbehandlung werden 50 g der vorstehenden Tönungscreme auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser ausgespült und getrocknet. Es wird eine braune Färbung erhalten.

Beispiel 4: **Tönungscreme**

3,00 g	Natrium-Laurylethersulfat (28 %ige wässrige Lösung)
12,30 g	Cetearylalcohol
20,00 g	Ethanol
0,3000 g	Acid Orange No. 7
0,2000 g	Acid Red No. 33
0,2000 g	FD & C Red No. 40

ad 100,00 g Wasser

Gebleichtes Haar wird zunächst mit einer Sprühlösung, die 5 Gewichtsprozent Calciumpantothenat enthält, vorbehandelt. Im Anschluss an diese Vorbehandlung werden 50 g der vorstehenden Tönungscreme auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser ausgespült und getrocknet. Es wird eine orange-rote Färbung erhalten.

<u>Beispiel 5:</u>	Tönungscreme
3,00 g	Natrium-Laurylethersulfat (28 %ige wässrige Lösung)
12,30 g	Cetearylalcohol
20,00 g	Ethanol
0,0430 g	Acid Orange No. 7
0,0350 g	Acid Black No. 1
0,1140 g	Acid Violet No. 43
0,0580 g	Acid Red No. 18
ad 100,00 g	Wasser

Gebleichtes Haar wird zunächst mit einer Sprühlösung, die 5 Gewichtsprozent Calciumpantothenat enthält, vorbehandelt. Im Anschluss an diese Vorbehandlung werden 50 g der vorstehenden Tönungscreme auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser ausgespült und getrocknet. Es wird eine violette Färbung erhalten.

Beispiel 6: Vergleichsversuche

Die Tönungsmittel gemäß der Beispiele 1 bis 5 werden jeweils mit und ohne Vorbehandlung in der in den Beispielen beschriebenen Weise zur

Färbung von Haaren verwendet und anschliessend die Intensität der erhaltenen Färbungen miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2:

Färbemittel/Färbeverfahren	Farbmeßwerte		
	L	a	b
Beispiel 1.1: mit KCl	44,83	-21,94	+12,76 (grün)
	57,94	-17,62	+10,13 (hellgrün)
Beispiel 1.2: mit CaCl ₂	42,20	+58,04	+8,24 (rot)
	61,60	+35,45	+4,23 (rosa)
Beispiel 1.3: mit KCl	37,48	-8,17	-15,27 (blau)
	53,70	-9,76	-8,97 (hellblau)
Beispiel 1.4: mit MgCl ₂	79,96	-7,71	+83,77 (gelb)
	81,24	-9,52	+59,22 (hellgelb)
Beispiel 1.5: mit NaCl	59,70	+44,04	+60,80 (orange)
	67,54	+32,44	+49,87 (hellorange)
Beispiel 2: mit CaCl ₂ /KCl	31,72	+8,27	+10,03 (braun)
	54,06	+15,49	+22,51 (hellbraun)
Beispiel 3: mit Calciumpanthotenat	34,00	+8,53	+8,32 (braun)
	42,29	+9,49	+9,77 (hellbraun)
Beispiel 4: mit Calciumpanthotenat	39,62	+59,03	+27,22 (rot)
	47,73	+54,61	+30,64 (orange-rot)
Beispiel 5: mit Calciumpanthotenat	32,01	+16,73	-7,18 (violett)
	38,85	+16,49	-7,22 (hell-violett)

Die Vergleichsversuche zeigen zweifelsfrei, dass durch die Vorbehandlung mit einem anorganischen oder organischen Salz deutlich farbintensivere Färbungen erhalten werden.

Die in den vorliegenden Beispielen ermittelten $L^*a^*b^*$ -Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt. Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Alle in der vorliegenden Anmeldung genannten Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozente dar.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von physiologisch verträglichen Salzen anorganischer und/oder organischer Säuren zur Verbesserung des Aufziehverhaltens von anionischen direktziehenden Farbstoffen auf keratinische Fasern.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz ausgewählt ist aus Chloriden, Bromiden, Sulfaten, Lactaten, Tartraten, Citraten, Malaten, Glycolaten, Glycerophosphaten, Phantothenaten, Phosphinaten, Glutamaten, Gluconaten, Phosphaten, Formiaten, Sorbaten, Aspartaten, Orotaten, Oxalaten und Acetaten des Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums, Ammoniums, Aluminiums oder Zinks.
3. Verwendung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz ausgewählt ist aus Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid und Calciumpanthotenat oder deren Mischungen.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz in einer wässrigen Zubereitung oder in einem Färbemittel in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent verwendet wird.
5. Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern, bei dem die Faser zunächst mit einer mindestens ein physiologisch verträgliches Salz einer anorganischen und/oder organischen Säure enthaltenden wässrigen Zubereitung vorbehandelt wird, und anschliessend mit einem mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff enthaltenden Färbemittel gefärbt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das Färbemittel je nach gewünschter Farbtiefe 5 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50 Grad Celsius auf das Haar einwirken lässt, sodann das Haar mit Wasser spült, gegebenenfalls mit einem Shampoo wäscht und trocknet.
7. Mehrkomponenten-Kit zur Färbung von keratinischen Fasern, dadurch gekennzeichnet, dass er eine mindestens ein physiologisch verträgliches Salz einer anorganischen oder organischen Säure enthaltende 1. Komponente und eine mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff enthaltende 2. Komponente enthält.
8. Mehrkomponenten-Kit nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die 1. Komponente mindestens ein Chlorid, Bromid, Sulfat, Lactat, Tartrat, Citrat, Malat, Glycolat, Glycerophosphat, Phantothenat, Phosphinat, Glutamat, Gluconat, Phosphat, Formiat, Sorbat, Aspartat, Orotat, Oxalat oder Acetat des Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums, Ammoniums, Aluminiums oder Zinks sowie gegebenenfalls Zusatzstoffe enthält.
9. Mehrkomponenten-Kit nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die 2. Komponente mindestens einen anionischen direktziehenden Farbstoff enthält.
10. Mehrkomponenten-Kit nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die 2. Komponente zusätzlich mindestens eine oberflächenaktive Verbindung aus der Gruppe der anionischen, amphoteren und nichtionogenen Netzmittel und Tenside enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No
PCT/EP 01/03605

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 199 41 450 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 1 March 2001 (2001-03-01) page 8, line 47 - line 53; claims	1-3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30 November 1999 (1999-11-30) & JP 11 217319 A (HOYOU CO LTD), 10 August 1999 (1999-08-10) abstract	1,2
X	DE 19 42 390 A (BEECHAM) 26 February 1970 (1970-02-26) cited in the application examples	1,2
	---	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

3 September 2001

12/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte
pplication No
PCT/EP 01/03605

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 858 796 A (WELLA AG) 19 August 1998 (1998-08-19) claims 1,4-8,12 -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte	tion No
PCT/EP	01/03605

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19941450 A	01-03-2001	AU WO	6998200 A 0115662 A	26-03-2001 08-03-2001
JP 11217319 A	10-08-1999	NONE		
DE 1942390 A	26-02-1970	BE CH ES FR GB IE NL	737742 A 528268 A 370757 A 2016282 A 1241832 A 33521 B 6912718 A	20-02-1970 30-09-1972 01-08-1971 08-05-1970 04-08-1971 24-07-1974 25-02-1970
EP 0858796 A	19-08-1998	DE BR JP US	19705875 C 9800623 A 10226630 A 5961667 A	02-04-1998 07-12-1999 25-08-1998 05-10-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int'l Aktenzeichen
PCT/EP 01/03605A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 199 41 450 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 1. März 2001 (2001-03-01) Seite 8, Zeile 47 - Zeile 53; Ansprüche	1-3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30. November 1999 (1999-11-30) & JP 11 217319 A (HOYU CO LTD), 10. August 1999 (1999-08-10) Zusammenfassung	1, 2
X	DE 19 42 390 A (BEECHAM) 26. Februar 1970 (1970-02-26) in der Anmeldung erwähnt Beispiele	1, 2
	---	-/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussicht oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfänderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfänderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

3. September 2001

12/09/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Couckuyt, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte	s Aktenzeichen
PCT/EP 01/03605	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 858 796 A (WELLA AG) 19. August 1998 (1998-08-19) Ansprüche 1,4-8,12 -----	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int'l

3n

PCT/EP 01/03605

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19941450 A	01-03-2001	AU	6998200 A	26-03-2001
		WO	0115662 A	08-03-2001
JP 11217319 A	10-08-1999	KEINE		
DE 1942390 A	26-02-1970	BE	737742 A	20-02-1970
		CH	528268 A	30-09-1972
		ES	370757 A	01-08-1971
		FR	2016282 A	08-05-1970
		GB	1241832 A	04-08-1971
		IE	33521 B	24-07-1974
		NL	6912718 A	25-02-1970
EP 0858796 A	19-08-1998	DE	19705875 C	02-04-1998
		BR	9800623 A	07-12-1999
		JP	10226630 A	25-08-1998
		US	5961667 A	05-10-1999